

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—114031

⑪ Int. Cl.³

G 03 C 1/72
1/71
5/00

識別記号

庁内整理番号

7267—2H
7267—2H
7267—2H

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月7日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ レリーフ像の製造法

⑯ 特 願 昭57—225134

⑰ 出 願 昭57(1982)12月23日

優先権主張 ⑱ 1981年12月23日 ⑲ 西ドイツ
(DE) ⑳ P3151078.7

㉑ 発 明 者 ハンス・ルツケルト

ドイツ連邦共和国ヴースバー
デン・エルプゼンアツガー21

㉒ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ
ヤフト

ドイツ連邦共和国フランクフル
ト・アム・マイン80

㉓ 復 代 理 人 弁理士 矢野敏雄

明 細 書

1 発明の名称

レリーフ像の製造法

2 特許請求の範囲

1. 層キャリアおよび、主成分として、

a) 酸により分解可能な最低1つのO—O—

結合を有する化合物、

b) 照射露光せる際に強酸を生じる化合物、

および

c) 水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な結合
剤

を含有する感光層より成る感光材料を像により露光し、かつ非像位置を現像液で洗除することによりレリーフ像を製造するに当り、この材料を像による露光後に高められた温度に加熱し、冷却し、その後全面的に照射しかつその後像により露光されなかつた層部分を洗除することにより現像することを特徴とするレリーフ像の製造法。

2. この材料を、80～150℃の温度に加熱

することを特徴とする、特許請求の範囲第1
項記載のレリーフ像の製造法。

3. この材料を1～30分加熱することを特徴
とする、特許請求の範囲第1項記載のレリー
フ像の製造法。

4. 酸により分解可能な化合物(a)として、オ
ルトカルボン酸誘導体、アセタール、エノー
ルエーテルまたはN—アクリルイミドカーボ
ネートを使用することを特徴とする、特許請
求の範囲第1項記載のレリーフ像の製造法。

5. 結合剤(c)としてノボラックを使用するこ
とを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載
のレリーフ像の製造法。

6. 感光層が、付加的に、結合剤(c)と異なる
溶解特性を有する最低1種の樹脂を含有する
材料を使用することを特徴とする、特許請求
の範囲第1項記載のレリーフ像の製造法。

7. 非像位置をアルカリ性の現像剤水溶液で洗
除することを特徴とする、特許請求の範囲第
1項記載のレリーフ像の製造法。

8. 層キャリアおよび、主成分として、

- a) 酸により分解可能な最低1つのC-O-C結合を有する化合物、
- b) 照射露光せる際に強酸を生じる化合物、および
- c) 水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な結合剤

を含有する感光層より成る感光材料を像により露光し、かつ非像位置を現像液で洗除することによりレリーフ像を製造するため、この材料を像による露光後に高められた温度に加熱し、冷却し、その後に全面的に照射しかつその後に像により露光されなかつた層部分を洗除することにより現像するに当り、前記感光材料を像により原稿下に露光し、現像し、かつ露出させる位置の層キャリアをエッチングまたは金歯メッキすることにより変性し、残りの層を、層キャリアを変性する前またはその後にもう1つの原稿下に露光し、加熱し、冷却しかつ全面的に照射し、かつ変性後に現

像することを特徴とするレリーフ像の製造法。

- 9. 第1の像露光する際の原稿として、第2の露光用の原稿を使用しかつこれを部分的に被覆することを特徴とする、特許請求の範囲第8項記載のレリーフ像の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、層キャリアおよび、主成分として、

- a) 酸により分解可能な最低1つのC-O-C結合を有する化合物、
- b) 照射露光せる際に強酸を生じる化合物、および
- c) 水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な結合剤

を含有する感光層より成る感光材料を像により露光し、かつ非像位置を現像液で洗除するレリーフ像の製造法に関する。

前述の方法およびこの場合使用される感光性材料は公知である。この材料が露光用原稿のポジティブ複写を生じる、すなわち層の露光位置が現像剤に可溶である。このようなポジティブ作用性の材料は、米国特許明細書第3779778号、

同第4101323号、同4189323号、西ドイツ国特許明細書第2718254号および欧州特許公開明細書第6626号、同第6627号および同第22571号に記載されている。これら材料を露光せる際に、化合物(b)の光分解により酸が生じ、この酸が化合物(a)のC-O-C基の分解を惹起し、従つて結果として感光層の露光部分が現像剤に可溶になる。

さらに、1,2-ナフトキノンジアドをベースとするポジティブ作用性の複写材料を特定順序の処理工程によりネガティブに加工することが公知である。西ドイツ国特許明細書第1422921号にはこのような反転法が記載され、その場合、有利に熱可塑性ポリマーを含有する感光層が像により露光され、アルカリ性溶液または熱水で、露光位置を洗除することなく処理され、もう1度原稿なしに露光されかつその後常法で現像され、その場合はじめに像により露光せる位置が残存しかつ他の位置が洗除される。

類似の方法が、西ドイツ国特許明細書第

1224147号に記載されている。この場合も、同種の層が像により露光され、アルカリ水で、洗除されずに処理され、その後に耐アルカリ性のラッカーで処理され、かつ像により露光されなかつた部分を洗除することにより現像される。現像は、有機溶剤を使用するかまたは、層が第1のアルカリ処理後およびコーティング前に原稿なしに露光された場合はアルカリ水溶液を使用し行なわれることができる。

これらの方法が有する欠点は、これが比較的多数の処理工程を必要とし、第1のアルカリ処理が、アルカリ水に可溶な露光層からできるだけわずかに溶出させるため不断に特別に慎重に行なわれる必要があり、材料の利用度を他の目的で制限するアルカリ難溶性のポリマーを添加する必要があるか、もしくは付加的に露光層をコーティングする必要があることである。原則として、1,2-ナフトキノンジアドをベースとする全ての材料は、感光度が比較的低い欠点を有する。

欧州特許公開明細書第24916号からは類似の反転法が公知であり、その場合1,2-キノンジアドをベースとする材料が像による露光後に加熱され、その後原稿なしに後露光されかつアルカリ水溶液でネガティブに現像される。この材料は、感光層中に特定のホトクローム化合物を含有し、この化合物が、加熱された際にキノンジアドの光反応生成物と反応しかつ層硬化を生じる。この材料は、ホトクローム物質の存在が義務づけられ、その光反応が大い用途で不利な変色を生じる。同じくこの材料は、1,2-キノンジアドに固有の低い感光度を有する。

本発明の課題は、一般にポジティブ作用性の感光材料を使用しネガティブ複写を製造するための、公知の反転法と比べ高い感光度および簡単な実施を可能にする反転法を提案することである。

本発明は、特許請求の範囲第1項の上意概念記載の方法に関する。

本発明による方法は、感光材料を、像により

露光した後に高められた温度に加熱し、冷却し、その後全面的に照射しかつその後像により露光されなかつた層部分を洗除することにより現像することを特徴とする。

感光材料の製造に使用される感光性コンパウンドは、酸分解性のC-O-C結合を有する化合物として、とりわけ、アセタールモノマーおよびポリマー、オルトカルボン酸エステルモノマーおよびポリマー、エノールエーテルおよびN-アシルイミノカーボネートを含有することができる。このようなコンパウンドは、前述の公知刊行物に記載されている。この場合、アセタールおよびオルトカルボン酸エステルのポリマーが殊に有利である。一般に、酸分解性化合物の量比は、感光層の不揮発性成分に対し9~75、有利に15~50重量%である。

照射露光せる際に有利に強酸を形成ないしは解脱する感光性成分としても、多数の公知の化合物および混合物、例えば、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびヨード

ニウム塩、ハロゲン化合物、o-キノンジアドスルホクロリドおよび有機金属-有機ハロゲン化合物が適当である。

ジアゾニウム塩に挙げられるのが、ジアゾタイプで公知の、利用可能な吸収帯300~600nmを有する化合物が挙げられる。有利なのは、塩基性の置換分を含有しない化合物である。

一般に前記オニウム塩は、その有機溶剤に可溶な塩の形で、もつばら硼弗化水素酸、六弗化燐、六弗化アンチモンおよび-砒酸のような錯酸との沈殿生成物として使用される。

また、ポジティブ作用性のo-キノンジアドのスルホン酸ハロゲンイドが使用されることができ。

原則として、ハロゲンを含有する感光性の、かつハロゲン化水素を形成する化合物としては、光化学的なラジカル開始剤として公知の全ての有機ハロゲン化合物、例えば、1つ以上のハロゲン原子を炭素原子または芳香族環に有するものも使用可能である。例えばこれらは、米国特

許明細書第3515552号、同第3536489号および同第3779778号、西ドイツ国特許明細書第2610842号および西ドイツ国特許公開明細書第2718259号および同第2243621号に記載されている。

開始剤の量は、同じくその化学的特性およびコンパウンドの組成に応じ極めて異なつていことができる。有利な結果は、これが、全固体分に対し約0.1~10重量%、有利に0.2~5%で得られる。殊に、厚さ10μmを上廻る複写層には、相対的なわずかな酸供与体を使用することが推奨される。

有利にさらにこれらコンパウンドは、有利に不溶性の、有機溶剤に可溶なポリマー結合剤を含有する。露光せる複写層の現像液として有利にアルカリ水溶液が使用されることができ、これが有機溶剤をベースとする現像剤と比べ有利であるので、とくに、アルカリ水溶液に可溶または少くとも膨潤可能である結合剤が有利である。

不水溶性結合剤の種類と量は使用目的に応じ異なつていく；有利に全固体の分量は30～90、殊に有利に55～85重量％である。

大ていのポジティブ複写材料で選択されるフェノール樹脂、とりわけノボラックが、この場合も殊に有利であると判明した。またノボラックは、公知の方法で、その1部分のヒドロキシル基に例えばクロル酢酸、イソシアネート、エポキシドまたは無水カルボン酸を反応させることにより変性されていることができる。他のアルカリ溶性の樹脂、例えば、無水マレイン酸とステチロール、ビニルアセテートとクロトン酸、メチルメタクリレートとメタクリル酸等より成る共重合体が同じく結合剤として適当である。

さらに付加的に、水溶性あるいはまた不アルカリ溶性であつてもよい無数の他の樹脂が一緒に使用されることができ、これらは例えば、ポリビニルアセテート、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリビニルエーテルおよびポリビニルピロリドンであつて、これらはモノマーに

よつてさえ変性されていてもよく、並びに水素添加または部分的に水素添加せるコロホニウム誘導体である。これら樹脂の最適な分量は、応用技術上の条件および、現像条件への影響に左右され、かつ一般に50重量％を上廻らない。これは、不揮発性の増成分の量に対し約2～35重量％の分量が有利である。感光性は、可視性、付着性、光沢等のような特定の条件のためにさらにポリグリコール、セルロースエーテル、例えばエチルセルロース、湿潤剤および粉末状顔料のような他の物質をわずかな量で含有することができる。

最後に、さらに感光性コンパウンドには、可溶性の、あるいはまた微粉末状の分散性着色剤並びに使用目的に応じUV吸収剤をも添加されることができる。着色剤として、とくにそのカルビノールベースの形のトリフェニルメタン着色剤が殊に有利であると実証された。

厚さ10μm以上の層の有利なキャリアはプラスチックフィルムであり、これがこの場合転写

層の一時的キャリアとして使用される。このために、および着色フィルム用にポリエステルフィルムが有利である。約10μm厚を下廻る層のための層キャリアとして、もつぱら金属が使用される。オフセット印刷版用に使用されることができるのが：機械的または電気化学的に粗面化および場合により陽極処理され、これにさらに化学的に、例えばポリビニルホスホン酸、シリケートまたはホスフエートで前処理されていてもよいアルミニウム、さらに最上層としてCu/Crまたは真鍮/Crを有する多層金属板である。凸版印刷版のために、本発明による層が、亜鉛またはマグネシウム板並びにその、1段エッチング法用の普通市販の微結晶合金、さらにポリオキシメチレンのようなエッチング可能なプラスチックに施さされることができる。凹版またはスクリーン印刷版のために、本発明による層は、銅またはニッケル面へのその良好な付着性および耐エッチング性により適当である。同じく、本発明によるコンパウンドは

ホトレジストとして使用されることができる。

このコーティングは、直接にまたは、一時的キャリアからの乾式層転写により、片面または両面に銅層を有する絶縁板より成る導電板材料、場合により接着助剤により前処理されたガラスまたはセラミック材料、および珪素-、酸化珪素-および窒化珪素ウエーハへ行なわれることができる。

コーティング後の乾燥のため、常用の装置および条件が承継されてもよく、約100℃および短時間に120℃までの温度が感光度の低減なしに許容される。

像による露光に、常用の複写装置、例えば螢光灯、キセノンパルス灯、ハロゲン化金属ドープせる高圧水銀蒸気灯およびカーボンアーク灯が使用されることができる。また露光は、レーザのコヒーレント光で行なわれることができる。本発明の目的に適當なのは、出力調節された短波長レーザ、例えばアルゴンレーザ、クリプトン-イオンレーザ、染料レーザお

よびヘリウム-カドミウムレーザーであり、これらは300～600nmを放射する。このレーザー光が、所定プログラムの描線-および/または走査運動により制御される。

電子線を使用する照射がもう1つの作像法である。この場合、太陽光に対しわずかに感性感は全く不感である酸供与体をも使用されることが出来る。

像による照射ないしは露光後に、材料が後続の中間処理なしに加熱される。この加熱は、照射、対流により、加熱面、例えばローラを使用する接触により、もしくは不活性の液体、例えば水の加熱浴中への浸漬により行なわれることができる。温度は、80～150℃、有利に100～130℃である。コンパウンドは、このような温度に、未露光部分の特性が著るしく変動することなく耐えられる。加熱時間は、熱作用の種類に応じ極めて異なつてよい。熱媒体により伝達する場合、これは一般に5～30分、有利に5～20分である。赤外線連続照射

装置を使用する場合、薄い層ですでに1～2分の滞留時間で十分なものもある。

加熱しかつ冷却した後、なお感光性の層部分を完全にその光分解生成物へ変換するため、感光層に全体的露光を施す。有利にこの後露光は、像露光に使用されたと同じ光源下に行なわれることができる。

この後露光に、常用の現像剤を使用する現像が引続き、その場合、はじめの像露光に際し光が当てられなかつた層部分が洗除される。有利に、現像剤として、アルカリ物質、例えば磷酸-、珪酸-、炭酸-または水酸化アルカリ金属の水溶液が適当であり、これはさらに湿潤剤またはわずかな量の有機溶剤を含有することができる。特殊な場合、有機溶剤またはその水との混合物も現像剤として適当である。現像は、加熱および冷却の直後に、あるいはまた例えば数時間の時間をおいて、硬化せる層部分が浸食されることなく行なわれることができる。このことから、露光位置の加熱による層硬化が不可逆

であるとの結論が得られる。

本発明による方法が有する利点は、液体を使用する付加的な処理工程も、特殊な組成の感光材料をも必要としないことである。従つて、酸分解性の化合物をベースとする常用のポジティブ材料を使用し、所望によりポジティブまたはネガティブの複写が製造されることが出来る。唯一の付加的な処理工程、すなわち加熱が、大い現存の乾燥装置を使用し有利に実施されることが出来る。原稿なしの後露光が、最も簡単に再び複写光源を使用し実施される。

この方法は、ポジティブ材料の公知の大きい解像力をネガ^チティブの製造にも利用することを可能にする。o-キノンジアジドをベースとするポジティブ材料を使用する公知の反転法に対するもう1つの利点は、本発明による方法で使用する材料の大きい感光度である。従つて、大きい解像力および層厚を有するネガティブ複写をも得られることが可能である。

本発明による方法で使用されるコンパウンド

の光反応がo-キノンジアジド層と全く異なる機構に基づく^チで、酸分解性コンパウンドが類似の方法でネガ像に加工されうると期待することはできなかった。なにかんづく、このコンパウンドが簡単な操作工程の適用下に相応する結果を生じうるとは期待できなかった。

本発明による方法は、凸版-、凹版-および平版印刷用の印刷版の製造、並びに、除滅法および付加法による導電板製造用、ニッケル輪転シリンダの電解製造用、またはマイクロエレクトロニクスにおけるリフト・オフ技術によるマスク製造用のホトレジストステンシルの製造に使用されることが出来る。このレジストステンシルを回路に残存させた場合、これは、ポジティブ法により製造された同じステンシルと比べ良好な露光特性値により優れている。また平版印刷版として、ネガティブ加工され、露光および加熱された層は、ポジティブ複写により加工した後の同じ層よりも大きい耐刷力が得られる。

以下に、本発明を実施例につき詳述する。実

施例中、パーセンテージおよび倍率は、別記しない限り重量単位である。

例 1

片面を針金ブラシにより機械的に粗面化したアルミニウムに、

ドイツ工業規格 DIN 53181 号の毛管法による軟化点範囲 105 ~ 120℃ を有するクレゾールホルムアルデヒド-ノボラック 7 重量部、

2-ナフト-2-イルオキシ-5,5-ジメチル-オキサゾール-4-オン 2 重量部、

2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-5-トリアジン 0.1 重量部、

4-ジエチルアミノ-アゾベンゾール 0.1 重量部

をエチレングリコールモノエチルエーテルおよびブチルアセテート(4:1)より成る溶剤混合物 90.8 重量部

中に溶解して成るコーティング溶液を施こしかつ

ンゾオキサジン-4-オンを使用した場合に得られた。

例 2

エッチング-および電解条件用の^{チブ}ポジ乾式レジストを製造するため、以下の溶液を製造した:

メチルエチルケトン 61.2 重量部、

例 1 に記載せるノボラック 20 重量部、

フェノールホルムアルデヒド-ノボラック(ドイツ工業規格 DIN 53181 号による融点範囲 110 ~ 120℃) 187 重量部および、トルオールジイソシアネート 3 モルおよびトリメチルロールプロパン 1 モルより成る付加生成物

6.56 重量部より成る反応生成物 10 重量部、

2-エチル-2-メトキシメチル-1,3-プロパンジオールより成るビス-(5-エチル-5-メトキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-イル)エーテル 4.5 重量部

1,3-ビス-(3,4-ジヒドロナフト-2-イルオキシ)プロパン 4.0 重量部、

乾燥した。得られた層の厚さは、29/μm の重量に相応した。

乾燥後に、ポジチブ原稿下に露光し、水酸化ナトリウムを添加することにより pH 12.6 に調節した 3.5% の磷酸三ナトリウム溶液で現像し、水で洗浄し、かつ最後に 1% 磷酸で払拭することにより印刷準備した。

同じ材料の他のサンプルを、ネガチブ原稿下に露光し、引続き 10 分 100℃ に加熱し、かつ原稿なしに同じかまたはそれよりも長い時間後露光することによりネガチブ印刷版として加工した。同じ現像剤で同じ時間以内に現像した場合、原稿の反転像が得られ、これを印刷するため同じく印刷インキで処理した。こうして得られた反転版は、ポジ版と比べ、オフセット印刷機中で平均約 20% だけ大きい耐刷力が得られた。

類似の結果が、分解性化合物として前記オキサゾロンの代りに同じ量の 2-(4-ベンジルオキシ-フェノキシ)-8-メチル-1,3-ペ

2-(4-(2-エトキシ-エトキシ)-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-5-トリアジン 0.2 重量部、

クリスタルバイオレットベース 0.05 重量部。

このものを、2軸延伸しかつ熱固定した 25 μm 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムにコーティングし、乾燥し、かつ 12 μm 厚のポリプロピレンカバーフィルムを、均質な厚さのレジスト層がこれら 2 つのフィルム間に得られるように積層した。

カバーフィルムを除去した後、普通市販の積層装置中で、これら 2 枚のレジストフィルムを熱圧下に、スイッチの接点パネ製造用の真鍮板ブランクの両面へ積層した。冷却し、キャリアフィルムを除去しかつ乾燥炉中で 80℃ で短時間後乾燥した後、積層された薄板の両面を、ポケットの形の合同の原稿組を使用し、ポジチブに次いでネガチブに露光した。ネガチブに露光せる版を、IR ランプを有する連続搬送炉中

で約10分130℃に加熱し、冷却後に両面を原稿なしに後露光し、かつわずかな時間後に、ポジチブ露光せる版と一緒に、

珪酸ナトリウム×水9 2.67重量部、

磷酸三ナトリウム×水12 1.71重量部、

磷酸一ナトリウム ~~4.17重量部~~を0.17重量部、

および ~~0.17重量部~~

完全脱塩水 95.45重量部、

より成る現像剤溶液が装填された噴霧現像装置中で現像した。アルカリ性の現像剤残分を洗除した後、同じ外観の2つの版を、普通市販の塩化鉄(Ⅲ)溶液で、平滑な側面にエッチングされるまで両面エッチングした。

こうして得られたスイッチ部材は、パネ条片の巾および周縁品質の点で完全に同じであり、このことが、直接ポジチブに加工せる^{チブ}ポジ層と比較し反転層の複写品質および耐エッチング性を保証した。

例3

大きい集積密度のマイクロエレクトロニクス回

中で乾燥した。冷却しかつ所定の室内気候へ状態調節した後、ウェーハ密着露光装置中で、高解像力のテストパターンを有する普通市販のクロママスク下に200ワット高圧水銀灯で1秒露光した。25℃で1分、例2に記載せる、但し完全脱塩水で1:1に希釈した現像剤の運動する溶液中で現像した。原稿のポジチブ像が得られた。

この感光材料のもう1つのサンプルを、相応する反転クロママスク下に像により露光した後30分120℃に加熱し、原稿なしに後露光しかつその後前述と同じに現像した。類似のレジストマスクが得られ、これはSiO₂エッチングまたはドーピングのようなマイクロリソグラフィ処理に同じく適当であつた。現像前に後加熱することにより、現像されたレジスト断面が熱処理により変動(後硬化流れ)することなく、耐エッチング性が高められた。さらに、この反転法により、有機溶剤で加工すべき常用のネガチブマイクロレジストと比べて大きい解像力お

路部材を製造するため、市販の、例えば普通に製造され研磨されかつ表面が0.2μm厚のSiO₂層に酸化されたシリコンウェーハに、以下のポジチブホトレジスト溶液をコーティングした。

エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ブチルアセテートおよびキシロール(8:1:1)より成る溶剤混合物70重量部中に、
例1に記載せるノボラック 19重量部、
トリエチレングリコール-ビス-ジフェノキシメチルエーテル 9.5重量部、
2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-s-トリアジン 0.2重量部、

低粘度のポリエチルアクリレート(プレキシゾル(Plexisol)B574) 1.3重量部を溶解しかつこの溶液を0.5μmフィルタによりろ過した。この溶液を9000回転/分で回転塗布した際に約1.2μm厚のレジスト層が得られ、これをさらに10分90℃で空気循環面

および鮮鋭なレジスト縁の利点を使用することができる。

例4

電解法により粗面化しかつ陽極処理せるアルミニウムより成るアルミニウム板に、

例1の場合と同じノボラック 2重量部、
オルト蠟酸トリメチルエステルと1,2,6-ヘキサントリオールとより成るオルトカルボン酸エステルポリマー 0.4重量部、

例2に記載せるs-トリアジン 0.13重量部、
クリスタルバイオレットベース 0.007重量部より成る2.2μm厚の層を設けた。この層を、レーザー露光装置(米国在エオコム社のレーザーライト(登録商標名)150R型(Laserite 150R der Bocom Corp., USA))中でアルゴンイオンレーザーを使用し6mJ/cm²で像により照射した。記録速度を変更することにより、層変更による感度を調べた。露光せる層部分を、2分以内に、

メタ珪酸ナトリウム×水 9	5.5 重量部、
磷酸三ナトリウム×水 12	3.4 重量部、
磷酸一ナトリウム(無水)	0.4 重量部、
完全脱塩水	90.7 重量部、

より成る現像剤で除去した。

未露光の像部分を油性インキで着色することにより、レーザー痕をさらに明瞭に浮出させることができる。

同じ板を使用し、これをレーザー照射後に常用の赤外線連続搬送加熱装置中で最低90℃に加熱し、その後に全面を複写ランプ下に後露光し、かつ最後にポジチブ板と同じ方法で現像することにより反転加工を実施した。

例5

この実施例は、以下のホトレジスト溶液を使用し、織物印刷用のニッケル輪転ステンシルを電鍍法により製造することができる方法を示す。
ノナルエチルクトン 40 重量部、

施とした。この場合回転する円筒を、引続き約30分赤外線下で十分に乾燥した。印刷すべきモチーフの、階調度が32線/cmの網目で種々の面積被覆率の像部分へ変換されたポジチブ下に十分に露光した。o-ナフトキノジニアジドをベースとする半分厚のポジチブで6倍の露光時間が必要であつた。以下の組成：

NaOH	0.5 部、
珪酸ナトリウム×水分 9	0.8 部、
エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	1.0 部、
完全脱塩水	97.7 部

より成る溶液で現像した。

さらに、この回転露光せるシリンダを、相応する大きさの、現像剤が半分まで充填された槽中へ浸漬した。槽の耐現像剤性は極めて良好であり、かつレジスト縁の急勾配側面を可能にした。シリンダを現像剤中で6分回転させた後、

エチレングリコールエチルエーテルアセテート	15 重量部、
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	5 重量部、
例1の場合と同じノボラック	28 重量部、
ポリビニルエチルエーテル(ルトナール(Lutonal)A25)	3.5 重量部、

2-エチルブチルアルデヒドとトリエチレングリコールとより成るポリアセタール	8.3 重量部、
2-(6-メトキシナフト-2-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-s-トリアジン	0.2 重量部、
クリスタルバイオレットベース	0.01 重量部、

より成る溶液を製造した。導電性の分離層が設けられた、若干収縮性の平滑なニッケルシリンダへ、2回の噴霧コーティングとともに中間乾燥することにより良表面品質の75μm厚の層を

現像槽を除去し、かつシリンダを水で洗浄しかつ空気中で乾燥した。

シリンダコアの露出位置へ、ニッケルを0.1mmの厚さにまで電解析出させた。シリンダコアを収縮させ、レジストステンシルをアセトンで剝離し、かつコアを引抜くことにより、弾性の輪転ステンシル印刷版が得られた。輪転ステンシルの孔を経て、インキが像により印刷材料へ透過した。可能な階調範囲が、ジアゾ層およびネガチプレジストをベースとするステンシルと比べ拡大した、それというのも相対的に厚い層により、電解ニッケルメッキする際に明るい像点、すなわち小さい孔の成長が確実に阻止されることができるからである。

同じレジスト層を、原稿としてネガチプフィルムを使用した場合に反転層と類似に使用することができる。相応な厚さの加工すべきネガチプレジストが市場に存在せずかつ大面積の銀フィルムの再複写が高価であるので、この高感度のポジチプレジストをネガチプ加工することが

推奨される。このため、ネガチプフィルム下の回転露光後に、付加的にさらに30分現存の赤外線下に加熱しかつシリンドラを原稿なしに光源下に後露光する。最後に、ポジチプ作業法の場合と同じニッケル印刷シリンダが得られた。

類似の結果が、分解性化合物として、*n*-ヘプタナールおよびテトラエチレングリコールより成るポリアセタールを使用した場合に得られた。

例6

この実施例は、精密導電板を製造するための、直接ポジチプ法および反転ネガチプ法の組合せを示す。このため、例2と類似に、厚さ12μmおよび以下の組成のレジスト層を有するポジチプ乾式レジストフィルムを製造した：

例1の場合と同じノボラック 64重量部

ポリビニルメチルエーテル（ルトナール（Lutonal）M40） 11重量部

2-エチルブチルアルデヒドおよびヘキサ-

1,6-ジオールより成るポリアセタール

15重量部

トリメトキシメタンおよび5-オキサ-7,7-ジ-ヒドロキシメチル-ノナン-1-オールより成るポリオルトエステル 9.5重量部

2-アセナフト-5-イル-4,6-ビス-トリクロルメチル-*s*-トリアジン

0.4重量部

クリスタルバイオレットベース 0.1重量部

普通市販の積層装置中で、このレジストフィルムを、全面被覆の銅張り絶縁材料板へ熱圧下に施し、放冷しかつキャリヤフィルムを除去した。この場合レジスト層が、孔を被覆（テンタ状被覆）するかまたは引裂けるかということは、この有利な方法の場合重要でない、それというのも第1の作業工程において孔目がいずれにせよ露出しないからである。このため、孔部

分だけが透明であるネガチプ原稿を使用した。導電回路が修正し去られた、すなわち被覆されたネガチプ導電回路原稿のコピーを使用した。

孔目を露光した後、この部分を、例4の場合と同じ現像剤で現像、すなわち洗除した。次いで、孔目の部分をメッキにより増強し、かつ錫メッキないしはPb/Snメッキする前に、ネガチプの回路原稿で露光したが、但し現像しなかつた。

孔部分をメッキにより増強した。引続いて、このコーティングせる板を20分110℃で熱処理し、全面を後露光しかつここではじめて現像した。その後、アンモニウム性のエッチング浴中で^出露光せる銅をエッチングし去り、その場合Cu-精密導電回路が以下の利点とともに得られた：導電バンド巾50μm以下の解像力、唯一のコーティングを使用する2つの複写工程、実際に1つだけの（ネガチプ）原稿およびいづれにせよ現存する装置の使用。

第2の複写工程を、前述のように反転法では

なく、ポジチプ法で実施する場合、熱処理および後露光がなくなるにせよ；但し付加的に回路原稿のポジチプフィルムが必要である。これら2つの変法の利点は、第2の複写がメッキ工程により損傷されずかつ、回路の複写がメッキによりすでに増強せる孔部分上へ起伏をなして行われねばならないのを回避しうることである。

例7

ブタノン 52重量部

例1の場合と同じノボラック 34重量部

1,3-ビス-(5-ブチル-5-エチル-1,3-ジオキサン-2-イルオキシ)-2-ブチル-2-エチル-プロパン

9重量部

例3の場合と同じポリエチルアクリレート

4.8重量部

2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-*s*-トリアジン

0.18重量部

クリスタルバイオレットベース 0.02重量部

より成るポジチブホトレジスト溶液を、乾燥層重量 3.9 g/m^2 になるまで導電板キャリアへ施こした。5分100℃で乾燥した後、電子線照射装置中11 eV, 5 μ Aで5秒照射し、15分100℃で後加熱し、UV光下に原稿なしに後露光しかつ例5におけるように30秒現像した。鮮鋭なレジスト像が得られたが、この像は、キャリア材料の照射されなかつた露出位置のエッチングに適用されえなかつたものである。

類似の結果が、分解性の化合物として例6のポリオルトエステルを使用しかつ30分100℃で熱処理した場合に得られた。

ポジチブ層のネガチブ加工は、約 5×10^{-2} ジュール/cm $\sim 250 \times 10^{-2}$ ジュール/cmの照射エネルギーの場合に可能である。実際の電子線感度は、後加熱の時間および温度を最適化することによりさらに改善することができる。

これに対し、ポジチブ作業方法で、すなわち電子線照射しかつ引続き照射部分を同じ現像剤で30秒で除去する場合、 $55 \times 10^{-2} \sim 80 \times 10^{-2}$ ジュール/cmの最低エネルギーが必要である。

復代理人 井理士 矢野 敏雄

